

BEST AVAILABLE COPY

DIALOG(R) File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011453817

WPI Acc No: 1997-431724/199740

XRAM Acc No: C97-138384

XRPX Acc No: N97-359176

Organic thin film EL element - contains electroluminescence emission part
and re-emission part containing rare earth metal complex

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9194831	A	19970729	JP 9610525	A	19960125	199740 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9610525 A 19960125

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9194831	A	6	C09K-011/06	

Title Terms: ORGANIC; THIN; FILM; ELECTROLUMINESCENT; ELEMENT; CONTAIN;

ELECTROLUMINESCENT; EMIT; PART; EMIT; PART; CONTAIN; RARE; EARTH; METAL; COMPLEX

Derwent Class: E19; L03; U11; U14; X26

International Patent Class (Main): C09K-011/06

International Patent Class (Additional): H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPI0

(c) 2003 JPO & JAPI0. All rts. reserv.

05580031 **Image available**

ORGANIC THIN-FILM EL ELEMENT

PUB. NO.: 09-194831 [JP 9194831 A]

PUBLISHED: July 29, 1997 (19970729)

INVENTOR(s): TADA HIROSHI

APPLICANT(s): NEC CORP [000423] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 08-010525 [JP 9610525]

FILED: January 25, 1996 (19960125)

INTL CLASS: [6] C09K-011/06; H05B-033/14

JAPI0 CLASS: 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications)

JAPI0 KEYWORD: R125 (CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to obtain luminance of high color purity by providing an electroluminescent part and a re-luminescent part containing a rare earth metal complex between a pair of electrodes.

SOLUTION: A rare earth metal complex containing a compound of the formula (wherein R(sub 1) and R(sub 2) are each an alkyl, an aryl, a heterocyclic group containing a heteroatom, or a haloalkyl, and R(sub 3) is H, an alkyl or an aryl) as a ligand is dispersed in a solvent containing a polymeric binder to give a coating liquid. An electroluminescent part and a re-luminescent part having a thickness of 10nm to 1mm and coated with the coating liquid are provided between a pair of electrodes at least one of which is transparent.

特開平9-194831

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int. Cl. ⁶

C09K 11/06

H05B 33/14

識別記号

9636-4H

F I

C09K 11/06

H05B 33/14

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平8-10525

(22) 出願日 平成8年(1996)1月25日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 多田 宏

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

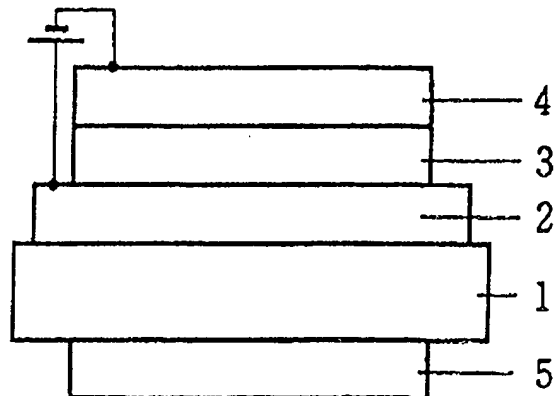
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 有機薄膜EL素子

(57) 【要約】

【課題】 色純度の高い発光が得られる有機薄膜EL素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも陽極2と陰極4とこれらに挟まれた有機層3中にエレクトロルミネッセンス発光部位とを有する有機薄膜EL素子において、希土類金属錯体を含有する再発光部5を設けた。



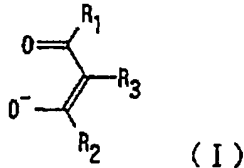
BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極もしくは陰極の少なくとも一方が透明電極よりなる一対の電極間に設けられたエレクトロルミネッセンス発光部位と、希土類金属錯体を含有する再発光部を有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】希土類金属錯体の配位子として下記一般式(I)で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の有機薄膜EL素子。

【化1】



(式中、R1、R2はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、ヘテロ原子を含む複素環式基、またはハロゲン化アルキル基を表し、R3は水素原子、アルキル基、またはアリール基を表す。)

【請求項3】希土類金属錯体の配位子としてポリピリジンを含むことを特徴とする請求項1記載の有機薄膜EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は平面光源やディスプレイに使用される有機薄膜EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機薄膜EL素子は、自発光の面状表示素子としての利用が注目されている。この発光素子は、有機層を積層して機能分離する事によって大幅に発光効率の改善がなされ、印加電圧10V弱で高輝度な発光が実現している。その基本となる素子構成は、陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極、または、陽極/発光層/電子注入輸送層/陰極、または、陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極、等が報告されている

(アプライド・フィジクス・レターズ(Applied Physics Letters)、51巻'87年913、56巻'90年799)。

【0003】有機薄膜EL素子の発光剤には、様々な有機発光剤が使用されている。特開昭59-194393号公報には、8-キノリノールの金属錯体を発光剤として用いた有機薄膜EL素子が提示されている。トリス(8-キノリノール)アルミニウムを発光剤として用いた有機薄膜EL素子は、正孔と電子の再結合が発光層内で効率良く起こること、また、成膜性が良いことから、高輝度、高効率で均質な発光が得られている。

【0004】また、トリス(8-キノリノール)アルミニウムのような発光母体中に、蛍光量子収率の高い有機発光剤を微量ドーピングする方法も提案されている(特開昭63-264692号公報)。蛍光量子収率が高く

濃度消光を起こしてしまうような材料を発光剤として用いる場合、母体中に微量ドーピングすることによって消光を防ぐことができる。また、この手法のメリットの一つは、成膜性が悪いために単独で薄膜形成が困難な材料も適用が可能であることである。この手法を用いることによって有機薄膜EL素子の発光効率を向上させ、また、発光色を変化させることができる。

【0005】また、特開平3-152897号公報には、有機薄膜EL素子のエレクトロルミネッセンス発光を吸収して蛍光を発光する部位を設けることによって発光色の変換を行う方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】有機薄膜EL素子に用いられる発光剤の蛍光スペクトルは、一般にブロードなものがほとんどである。これは、有機化合物が一般に室温付近で振動準位等の多様なエネルギー準位を有していることに由来する。有機薄膜EL素子における発光スペクトルは、ほとんどの場合、発光剤として用いる有機発光剤の蛍光スペクトルに一致するので、やはりブロードなスペクトルになる。そのため、これをディスプレイデバイスに適用した場合、発光の色純度は低くなる。一方、青、赤、緑を画素としてフルカラーディスプレイを構成する場合、高彩度の画像を得るためには、構成画素の色純度が高いことが要求される。

【0007】特開平5-152076号公報には、発光スペクトルの半値幅を狭くして色純度を向上させるために、光放射側の有機キャリア輸送層に、発光スペクトルの一部を吸収する添加剤を添加するという手法が提案されている。しかし、この方法を用いても、発光スペクトルの半値幅を十分に狭くすることはできなかった。

【0008】特開平1-256584、アプライド・フィジクス・レターズ(Applied Physics Letters)、65巻'94年2124には、希土類金属錯体をエレクトロルミネッセンス発光剤として用いた有機薄膜EL素子が提案されている。しかし、この場合、鋭い発光スペクトルを得ることはできるが、希土類金属錯体のキャリア輸送能が低いために高輝度発光を得ることは困難であった。

【0009】本発明は、以上のような従来の事情に対処してなされたもので、エレクトロルミネッセンス発光から分布幅の狭い発光を得ることによって色純度の高い発光が得られる有機薄膜EL素子を提供する事を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、陽極もしくは陰極の少なくとも一方が透明電極よりなる一対の電極間に設けられたエレクトロルミネッセンス発光部位と、希土類金属錯体を含有する再発光部とを有することを特徴とする有機薄膜EL素子において、色純度の高い発光が実現される事を見いだした。

3

【0011】本発明における再発光部とは、有機薄膜EL素子において発光層内での正孔と電子の再結合により得られるエレクトロルミネッセンス発光を吸収して蛍光を発光する部位を指す。

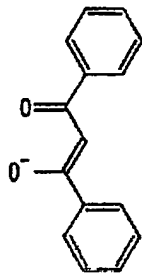
【0012】発光層には、公知の有機蛍光剤を用いることができる。例えば、8-キノリノールの金属錯体（特開昭59-194393号公報）やジスチリルアリーレン誘導体（特開平2-247278号公報、特開平5-17765号公報）は、単独で発光層を形成することができる。また、発光母体中に有機蛍光剤をドーピングすることも可能である。例えば、クマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ペリレン誘導体（特開昭63-264692号公報）、また、キナクリドン誘導体（特開平5-70773号公報）は有用なドーパントである。これらは、蒸着法、塗布法等の公知の成膜方法によって形成することができる。

【0013】本発明における希土類金属錯体とは、周期律表でランタノイド系列のCeからLuまでの14種類の元素にSc、Y、Laを加えた17種類の元素（希土類金属）に配位子が配位した錯体である。希土類金属錯体の蛍光は、まず、励起光によって配位子が励起されこれが三重項準位に遷移した後に、中心金属にエネルギー移動が起こり、これが、発光するものと考えられている。希土類金属錯体は、一般に他の金属錯体と比べると蛍光量子収率が高く、溶液中で求められた量子収率は、Eu³⁺錯体において0.8前後の値が得られている（有機EL素子開発戦略、サイエンスフォーラム、pp. 153~168、1992年）。配位子は、中心金属へのエネルギー移動を高効率に行うために適宜選択される。

【0014】以下に、配位子として有効な材料を例示するが、本発明はこれに限定されるわけではない。

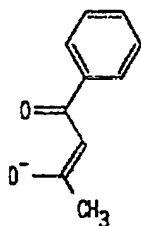
【0015】

【化2】



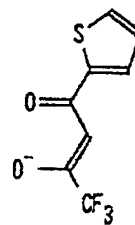
【0016】

【化3】



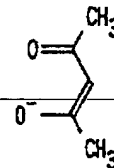
【0017】

【化4】



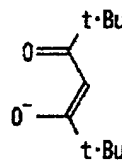
【0018】

【化5】



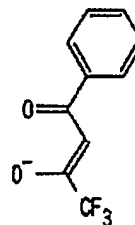
【0019】

【化6】



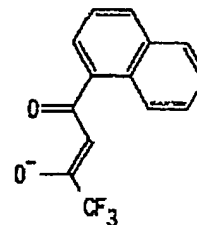
【0020】

【化7】



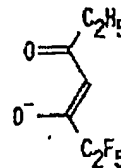
【0021】

【化8】



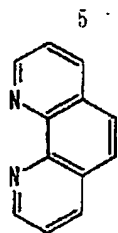
【0022】

【化9】



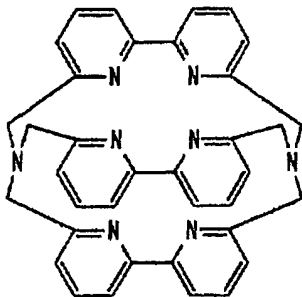
【0023】

【化10】



【 0 0 2 4 】

【 化 1 1 】



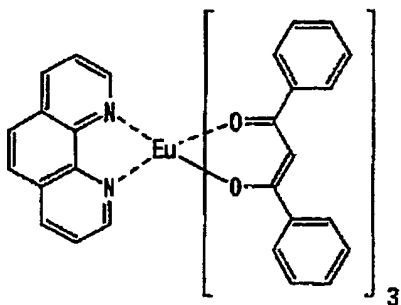
【 0 0 2 5 】再発光部には、希土類金属錯体を適宜他の材料中に分散させて用いることができるが、効率良くエレクトロルミネッセンス発光を吸収し蛍光を発光するため、その比率は 0. 1 重量%以上であることが望ましい。希土類金属錯体が濃度消光を起こしてしまう場合には、他の材料中に分散させることが有効である。

【 0 0 2 6 】以下に、好適な希土類金属錯体の例を上げるが、本発明はこれに限定されるわけではない。

【 0 0 2 7 】

【 化 1 2 】

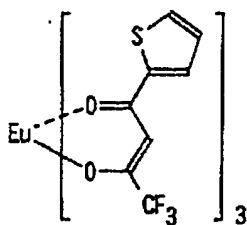
化合物 a



【 0 0 2 8 】

【 化 1 3 】

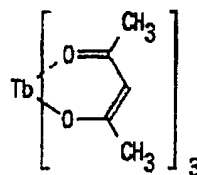
化合物 b



【 0 0 2 9 】

【 化 1 4 】

化合物 c



【 0 0 3 0 】再発光部は、有機薄膜 EL 素子におけるエレクトロルミネッセンス発光を吸収することができる位置に形成しても構わない。有機薄膜 EL 素子は対電極の少なくとも一方にインジウム錫酸化物、 SnO_2 、金等の光透過率の高い電極を用いるが、エレクトロルミネッセンス発光部位に対してこの電極側に希土類金属錯体を含む膜を設けることが可能である。この場合、再発光部は有機薄膜 EL 素子の対電極の内側でも外側でも構わないが、内側に設けると素子のキャリア輸送を抑制する可能性があるため、外側の方が好ましい。再発光部は有機薄膜 EL 素子部と同一の基板上に、形成してもよいが、別々の基板に形成しても構わない。

【 0 0 3 1 】再発光部を膜状に形成する場合、その膜厚は、エレクトロルミネッセンス発光を効率良く吸収し、かつ、効率良く再発光を行うように適宜選択される。通常、再発光部の膜厚は、10nm～1μm が好ましいが、より望ましくは 20nm～10μm である。

【 0 0 3 2 】再発光部の形成は公知の方法が適用できるが、例えば、蒸着法によって行うことができる。これは具体的には、抵抗加熱、エレクトロンビーム、スパッタ、イオンプレーティング、MBE 等である。

【 0 0 3 3 】また、湿式成膜法によっても形成できる。例えば、スピンコーター、スプレーコーター、バーコーター、ディップコーター、ドクターブレード、ローラーコーター等の装置を用いて成膜する事ができる。

【 0 0 3 4 】この場合、塗液の作成に使用する溶剤は公知の溶剤が適宜用いられる。例えば、アルコール類、芳香族炭化水素、ケトン類、エステル類、脂肪族ハロゲン化炭化水素、エーテル類、アミド類、スルホキシド類等が適用される。

【 0 0 3 5 】また、再発光部として、希土類金属錯体を高分子バインダー中に分散させた膜を用いることもできる。高分子バインダーは、公知の材料から適宜選択される。例えば、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、スチリル系樹脂、ポリイミド、ポリシリレン、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、セルロース系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の他、にかわ、ゼラチン等の天然樹脂が適用できる。

【 0 0 3 6 】希土類金属錯体の高分子バインダー分散膜を成膜する方法としては公知の方法が適用できるが、例えば、高分子バインダーを溶剤にとかして上記のような湿式成膜法を用いることができる。この場合の湿式成膜法及び溶剤は上記のような公知の方法及び材料が適宜選択される。

【0037】本発明は、エレクトロルミネッセンス発光から分布幅の狭い発光を得て色純度を向上させることが目的であり、再発光部以外の有機薄膜EL素子は、公知のいずれの素子構成でも適用できる。

【0038】このように、再発光部を設けることによって、色純度が高い発光を呈する有機薄膜EL素子が得られた。

【0039】

【発明の実施の形態】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

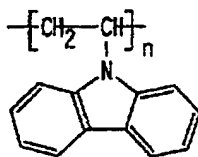
【0040】

【実施例1】ガラス基板上にITO（インジウム錫酸化合物）を成膜し、陽極とした。その抵抗値は $15\Omega/\square$ とした。その上に化合物dを、ジクロロメタン溶液から、スピコート法によって45nm成膜した。その上に化合物eを20nm真空蒸着によって成膜し、さらに化合物fを25nm真空蒸着によって成膜した。最後に陰極として真空蒸着によってAlScLi合金を150nm成膜した。

【0041】

【化15】

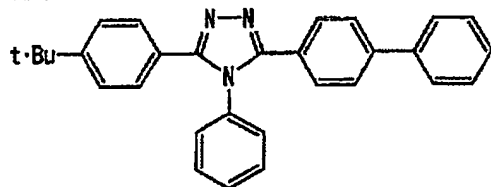
化合物d



【0042】

【化16】

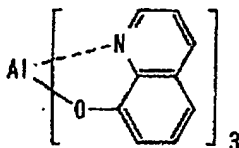
化合物e



【0043】

【化17】

化合物f



【0044】この有機薄膜EL素子とは別のガラス基板に、化合物aをポリカーボネートz200（三菱ガス化学社製）に重量比20%で分散させた膜を500nm成膜して再発光部を形成した。成膜はスピコート法を用いて行い、溶媒はテトラヒドロフランを用いた。この再発光部を形成したガラス基板を、有機薄膜EL素子を形成したガラス基板の光取り出し側に密着させた（素子a）。

【0045】素子aの発光特性を空气中で測定したところ、化合物aの蛍光とほぼ一致した鮮明な赤色の発光が得られた。最高輝度は 2500cd/m^2 に達した。発光スペクトルは図2に示した。この実験より、再発光部を設けることによって、半値幅の狭いスペクトルが得られることが分かった。

【0046】

【比較例1】再発光部を形成しないこと以外は実施例1と同様にして有機薄膜EL素子を作成した（素子b）。この素子の発光特性を空气中で測定したところ、発光スペクトルは化合物dからの発光と考えられる青紫色のブロードなスペクトルであった。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、色純度が高い発光を呈する有機薄膜EL素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

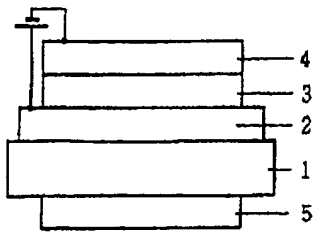
【図1】本発明の有機薄膜EL素子の1例を示す断面図である。

【図2】素子aと素子bの発光スペクトルを示す図である。

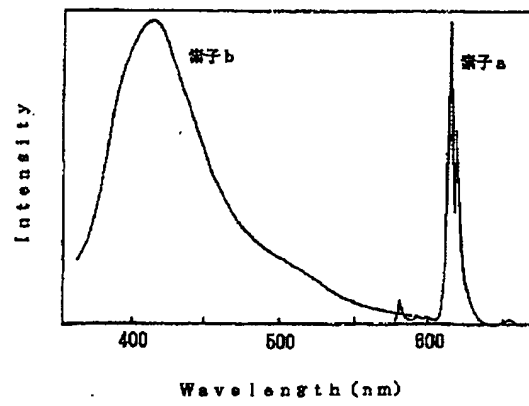
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 有機層
- 4 陰極
- 5 再発光部

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)